



KONGERIKET NORGE
The Kingdom of Norway

Rec'd PCT/PTO 15 APR 2005

PCT NO 03700342

10/531473

REC'D 10 NOV 2003

WIPO

PCT

Bekreftelse på patentsøknad nr
Certification of patent application no

20024990

Det bekreftes herved at vedheftede dokument er nøyaktig utskrift/kopi av ovennevnte søknad, som opprinnelig inngitt 2002.10.16

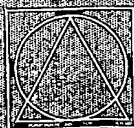
It is hereby certified that the annexed document is a true copy of the above-mentioned application, as originally filed on 2002.10.16

2003.10.30

Line Reum

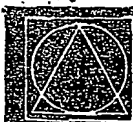
Line Reum
Saksbehandler

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



PATENTSTYRET
Styret for det industrielle rettsvern

BEST AVAILABLE COPY



PATENTSTYRET
Styret for det industrielle rettssvern

ADRESSE
Postboks 9180 Dep.
Københavnsgaten 10
0033 Oslo

TELEFON
22 38 73 00
TELEFAX
22 38 73 01

BANKGIRO
8276.01.00192
FORETAKENUMMER
971528157

2002 -10- 16

AV 233 D002

47 72857301

PATENTSTYRET

Søknad om patent

02-10-16*20024990

la-b

KZ

Søker/fuldmektigers referanse
(angis hvis ønsket):

Skal utfylles av Patentstyret

{ Behandlende medlem
Int. Cl. C 08 G

Alm. tilgj. 19 APR 2004

Oppfinnelsens
benevnelse:

Herdesystem for epoksyharpikser som gir materialer
med stor slitasjebestandighet og lysstabilitet.

Hvis søknaden er
en internasjonal søknad
som videreføres etter
patentlovens § 31:

Den internasjonale søknads nummer

Den internasjonale søknads inngivelsesdag

Søker:
Navn, bopel og adresse.
Hvis patent søkes av flere:
opplysning om hvem som skal
være beremyndighet til å motta
meddelelser fra Patentstyret på
vegne av søkeren.

SINTEF
7465 Trondheim

(Fortsett om nødvendig på neste side)

☐ Søker er en enkeltperson eller en småbedrift, eller flere slike i fellesskap med fast ansatte som til-
sammen utfører 20 årsverk eller mindre (på søknadstidspunktet). Det er søkers ansvar å krysse av her
for å oppgi laveste satser for søknadsavgift. NB! se også utfyllende forklaring på siste side.

Oppfinner:
Navn og (privat) adresse
(Fortsett om nødvendig på neste side)

se eget ark

Fullmektig:

CURO AS
Postboks 38
7231 Lundamo

Hvis søknad tidligere
er inngitt i eller
utenfor riket:

(Fortsett om nødvendig på neste side)

Prioritet kreves fra dato sted nr.
Prioritet kreves fra dato sted nr.
Prioritet kreves fra dato sted nr.

Hvis avdelt søknad:

Den opprinnelige søknads nr. og deres inngivelsesdag

Hvis utskilt søknad:

Den opprinnelige søknads nr. begjært inngivelsesdag

Deponert kultur av
mikroorganisme:

☐ Søknaden omfatter kultur av mikroorganisme. Oppgi også deponeringssted og nr.

Utlevering av prøve av
kulturen:

☐ Prøve av den deponerte kultur av mikroorganisme skal bare utleveres til en særlig sakkyndig.
jfr. patentlovens § 22 åttende ledd og patentforskriftens § 38 første ledd

Angivelse av tegnings-
figur som ønskes
publisert sammen med
sammendraget.

Fig. nr.

Foreliggende oppfinnelse angår en herder for epoksyharpikser som gir epoksymaterialer med svært høy fargestabilitet, slitasjebestandighet, ripefasthet og kjemikalbestandighet. Oppfinnelsen angår videre en fremgangsmåte ved herding av epoksyharpiks med slik herder, samt et ferdig herdet epoksymateriale fremstilt på samme måte.

5 Bakgrunn

Kommersielt tilgjengelige epoksyharpikser gir i kombinasjon med kommersielt tilgjengelige herdere materialer som bl.a. har funnet bred anvendelse som belegg i korrosjonsbeskyttelse, som bestanddel av komposittmaterialer og som støpeplast. Utover basiskomponentene epoksyharpiks og herder kan utgangsstoffene til slike materialer inneholde fargestoffer, pigmenter, fyllstoffer, reaktive og ikke reaktive fortynnere, flyktige løsningsmidler, stabilisatorer og hjelpestoffer.

Epoksyharpikser inneholder som regel mer enn én 1,2-epoksygruppe per mol og kan være basert på mettede, umettede, aromatiske, alifatiske, sykloalifatiske eller heterocykliske strukturer.

15 Herdere er som regel valgt blant følgende grupper av kjemiske forbindelser: aromatiske, alifatiske, sykloalifatiske eller heterocykliske aminer, aminaddukter, polyamider, polyamidoaminer, Mannich baser, ketiminer og karboksylsyrederivater. I tillegg kan mercaptoforbindelser brukes som aktiv forbindelse i en herder.

Fyllstoffer kan bl.a. være titandioksid, silika, diverse silikater, mineraler eller sot.

20 Stabilisatorer kan bl.a. være antioksidanter, radikalfangere eller UV-absorbere.

Hjelpestoffer kan bl.a. være myknere, katalysatorer for herdeprosessen, reologimodifiserende stoffer eller overflateaktive stoffer.

Reaktive fortynnere er ofte epoksyforbindelser med betydelig lavere viskositet enn epoksyharpiksene.

25 Det er kjent at fargestabiliteten av materialer som lages av kommersielle epoksyharpikser og herdere ofte er dårlig fordi herdere eller kombinasjonen av herder, harpiks og eventuelle tillsatser har en sterk tendens til å gulne, også etter herdingen. En kjent mulighet for å redusere gulning er derfor å bruke aminbaserte herdere med alifatisk eller sykloalifatisk struktur, fordi alifatiske eller sykloalifatiske aminer under lyspåvirkning gulner betydelig mindre enn aminer som inneholder aromatiske strukturer.

30

Ulempen med bruk av alifatiske eller sykloalifatiske aminer som herdere eller herdekomponenter er at slitasjebestandigheten og røpefastheten til de oppnådde materialer ofte er dårligere enn om det brukes aromatiske aminer.

Det er også kjent at slitasjebestandigheten, røpefastheten og i tillegg kjemikaljeresistens av herdede epoksymaterialer kan betydelig forbedres ved å bruke fyllstoffer som silika (US 3794609). Ulempen er imidlertid at transparenshen av det herdede epoksymaterialet blir betydelig redusert, noe som oppfattes som ulempe, spesielt når materialet brukes som belegg.

En kjent mulighet for å oppnå herdede epoksymaterialer med høy fargestabilitet, slitasjebestandighet, røpefasthet, kjemikaljebestandighet og akseptabel transparenshen kan derfor være å bruke herdere basert på alifatiske eller sykloalifatiske aminer med lav gulningstendens og samtidig bruke silikabaserte nanopartikler som tilsetningsstoff. Et eksempel på slike silikabaserte nanopartikler er Aerosil® produktene fra Degussa AG, Tyskland. Fra EP 0774443 A1 er det kjent at nanodispers titandioksid er egnet til å forbedre fargestabiliteten av bl.a. polymerbaserte formuleringer.

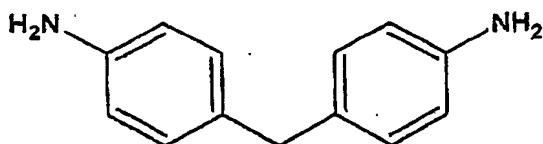
Et alternativt metode for å fremstille belegg med god slitasjebestandighet, røpefasthet og kjemikaljeresistens med tilfredsstillende transparenshen, baserer seg på organiske, polymerdannende komponenter og uorganiske, partikkelholdige eller partikkeldannende komponenter hvor partikkelstørrelsene ligger mellom 1 og 150 nm. Belegget herdes som regel ved at blandingen av organiske og uorganiske komponenter appliseres på en overflate og tørkes ved hjelp av varme og / eller UV-VIS-stråling. Slike beleggdannende blandinger kan inneholde epoksyharpikser eller forbindelser som inneholder epoksygrupper. Det finnes et stort antall patenter og publikasjoner, som beskriver fremstillingen av slike organisk-uorganiske hybridmaterialer og mulige anvendelser: JP 09132637, US 5618860, US 5804616, WO 9832792, EP 496552, KR 2000059589, JP 2001288401 og Milena Spirkova et. al. "Hybrid Organic-Inorganic Epoxide-Based Coatings Prepared by Sol-Gel Process", *Proceedings of 6th Nürnberg Congress on Creative Advances in Coatings Technology*, paper 12 (2001).

Herdeplaster, så som epoksyharpikser kan også modifiseres med nanodisperse uorganiske partikler til andre anvendelser enn belegg. DE 198 60 691 A1 beskriver en magnetisk pasta som inneholder nanokrystaller. WO 9631572 A1 omtaler polymeriserbare, nanopartikkelholdige formuleringer, som bl.a. er basert på akryl- eller epoksyresiner og som kan anvendes i oppbygging eller sammenføyning av optoelektroniske elementer. WO

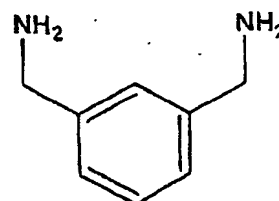
0130304 A1 beskriver materialer, som er basert på organiske herdeplaster og uorganiske nanopartikkelholdige eller nanopartikkeldannende komponenter. Materialene anvendes som tannerstatningsmaterialer. I tillegg beskriver et antall vitenskapelige publikasjoner modifiseringen av herdeplaster så som epoksyresiner med nanopartikkelholdige eller nanopartikkeldannende blandinger (f.eks. Soo-Jin Park et. al. "Surface Modification of Montmorillonite on Surface Acid-Base Characteristics of Clay and Thermal Stability of Epoxy/Clay Nanocomposites", *Journal of Colloid and Interface Science* 251, 160-165 (2002)).

Også framstillingen av nitrogenholdige, basiske herdere eller herdekomponenter med hydrolyserbare silanforbindelser for herdeplaster så som epoksyharpikser er kjent. US 4988778 omtaler herdere som lages ved delvis alkoholyse / aminolyse av γ -aminopropyltrimetoksysilan med diisopropylamin, men uten tilsetning av vann. JP 04366159 omtaler et produkt som lages ved omsetning av γ -glycidopropyltrimetoksysilan med vann og små mengder av amidinforbindelsen 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undeken-7 og som brukes som delkomponent for å herde en epoksidholdig herdeplastblanding. Den basiske amidinforbindelsen utgjør imidlertid mindre enn 62 ppm v/v av silan / vannblandingen slik at produktet må anses som lite egnet som herder for epoksyharpikser. Videre er det kjent fra PCT/NO2001/00287 at en eksisterende organisk lakk eller gelcoat kan modifiseres med egnede nanopartikkelblandinger for bl.a. oppnå en forbedret ripefasthet. Her lages det en stabil nanopartikkelholdig sol, som tilsettes den eksisterende organisk lakk eller gelcoat ved behov.

Kjente herdere for epoksyharpikser er basert på aminer så som 4,4'-diaminodifenylnmetan (I) eller meta-xylylendiamin(II):



(I)



(II)

Aminer reagerer med epoksyharpikser ved å tverrbinde to eller flere polymerkjeder i epoksyharpiksene. Dette fører til at to-komponentsystemet som består av aminbasert

- herder og epoksyharpiks stivner (herder) og at det dannes et forholdsvis slitasjebestandig materiale. Ulempen med aminbaserte herdere er at det herdede materialet gulner forholdsvis fort, noe som skyldes bl.a. oksidativ nedbrytning av komponenter i de aminbaserte herdere. I tillegg er ofte slitasjebestandighet / rypefasthet av det herdede materiale for dårlig for at materiale kan anvendes på krevende applikasjonsområder.

Formål

- Det er et formål med foreliggende oppfinnelse å komme frem til en herder for epoksyharpikser, som etter herding gir et epoksymateriale som på samme tid har stor
- 10) slitasjebestandighet og lysstabilitet.

Det er videre et formål å komme frem til en herder som angitt over som er i stand til å gi materialer med høy transparens og klarhet.

- Det er videre et formål ved oppfinnelsen å komme frem til en slik herder som er enkel og rimelig å fremstille i industriell skala, som i seg selv er lagringsstabil, og som enkelt er i
- 15) stand til å herde epoksyharpikser under vanlige betingelser.

Oppfinnelsen

Oppfinnelsen består i henhold til et første aspekt av en herder for epoksyharpikser kjennetegnet ved de trekk som fremgår av den karakteriserende del av patentkrav 1.

- 20) I henhold til et annet aspekt omfatter oppfinnelsen en ferdig herdet epoksyharpiks som angitt i patentkrav 15.

I henhold til et tredje aspekt består oppfinnelsen av en fremgangsmåte for herding av epoksyharpikser som angitt i patentkrav 16.

Foretrukne utførelsesformer av oppfinnelsen fremgår av de uselvstendige patentkrav.

- 25) I henhold til et første aspekt angår oppfinnelsen sol-gel baserte herdere som kan brukes til herding av epoksyharpikser. I et første skritt lages det en sol ved kontrollert hydrolyse / kondensasjon av egnede aminholdige hydrolyser- og kondenserbare silanforbindelser. Egnede aminholdige hydrolyser- og kondenserbare silanforbindelser er slike som omfattes av formelen:

hvor $n = 1$ eller 2 . $X = \text{SH}$, $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, eller NR_1R_2 . R_1 , R_2 er valgt mellom hydrogen, mettet eller umettet $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -alkyl, substituert eller ikke substituert aryl, formyl, alifatisk eller aromatisk karbonyl, karbamoyl, sulfonyl, sulfoksy, fosfonyl, sulfenyl, fosfenyl, idet

5 karbonkjedene av nevnte forbindelser evt kan inneholde ett eller flere av elementene oksygen, nitrogen, svovel, fosfor, silisium og bor, og/eller evt. inneholdende en eller flere hydrolyserbare silanenheter eller R_1 , R_2 er valgt blant kondensasjonsprodukter eller addisjonsprodukter av en eller flere typer kjemiske forbindelser så som syrer, alkoholer, fenoler, aminer, aldehyder eller epoksider

- 10 En enkel måte å lage nanopartikkelbaserte blandinger er sol-gel prosessen. Sol-gel prosessen er basert på en kontrollert hydrolyse / kondensasjon av f.eks. silanalkoksider. Prosessen er f.eks. beskrevet i PCT/NO2001/00287 og fører til geler, som forholdsvis lett kan blandes inn i polymerholdige og / eller polymeriserbare organiske formuleringer. Ett eksempel er soler som lages ved kontrollert hydrolyse / kondensasjon av γ -amino-
- 15 propyltrialkoksylsilan. Sol-gel prosessen er i dette tilfelle spesielt enkelt, fordi det ikke trengs noen ekstern katalysator og fordi prosessen kan gjennomføres ved romtemperatur eller beskjeden oppvarming.

Den vesentlige forskjellen i denne oppfinnelsen i forhold til oppfinnelsene i de ovennevnte patenter og resultatene av de ovennevnte publikasjoner er følgende: I et første skritt lages

20 det en stabil sol ved kontrollert hydrolyse / kondensasjon av en egnet silanforbindelse med eventuell hensiktsmessig modifikasjon. Produktet kan ved egnet lagring ha en holdbarhet på seks måneder og mer. I det andre skrittet blandes denne solen med egnede epoksyharpikser, noe som gir herdede materialer med forbedret fargestabilitet, slitasjebestandighet / rypefasthet og kjemikalieresistens. Så langt oppfinnerne kjenner til,

25 finnes det ikke noen tidligere publikasjoner som omtaler stabile soler som herdekomponent til epoksyharpikser med to eller flere komponenter.

Kontrollert hydrolyse / kondensasjon av forbindelser som angitt i den karakteriserende del av patentkrav 1 fører som regel til en sol hvor de partikkeldannende eller oligomere kondensatprodukter har flere mer eller mindre frie aminogrupper på overflaten. Dermed

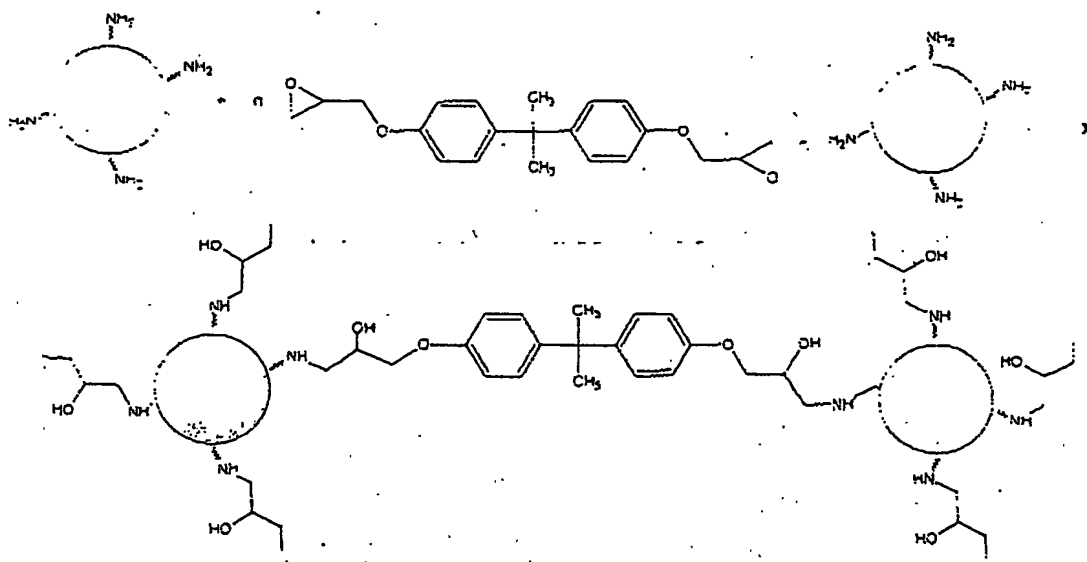
30 kan disse partiklene eller oligomere reagere med herdeplaster så som epoksyharpikser ved å tverrbinde to eller flere polymerkjedene i herdeplastene, på den samme måten som de kjente aminbaserte herdere (I) og (II). En tilsvarende herdeprosess er mulig med soler laget ved kontrollert hydrolyse / kondensasjon av andre nitrogenholdige silanforbindelser

eller mercaptosilaner. Forutsetningen er at solen inneholder partikler eller oligomerer med tilstrekkelig stort antall mer eller mindre frie aminogrupeer og / eller mercaptogrupeer.

Som regel må reaksjonsprodukter fra sol-gel prosessen som alkoholer eller overflødig vann fjernes før solen kan brukes som herder eller som en del av en herder for

5 epoksyharpiks.

Tverrbindingsprosessen og dermed herdingsprosessen mellom partikkeldannende kondensatprodukter med mer eller mindre frie aminogrupeer på overflaten og en epoksy kan beskrives som i (IV):



10

(IV)

Noen ganger kan holdbarheten til solen være for kort, spesielt etter at reaksjonsprodukter fra sol-gel prosessen så som alkoholer eller overflødig vann er fjernet. I tillegg kan
 15 hastigheten av herdeprosessen mellom solen og epoksyharpiks være langt fra optimal ved at herdeprosessen skjer enten for fort eller for langsomt. En justering av hastigheten av herdeprosessen ville være ønskelig i slike tilfeller. Det kan også være tilfeller hvor kompatibiliteten og dermed blandbarheten mellom solen og epoksyharpiksen ikke er god nok, noe som bl.a. kan føre til utilstrekkelige materialegenskaper av det herdete

materialer. Også i slike tilfeller er en justering av kompatibiliteten ønskelig. Derfor kan det være en fordel å modifisere den fremstilte solen ved en egnet kjemisk omsetning.

Foretrukne utførelsesformer

- 5 En foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er en herder som definert av (III) hvor $X=NR_1R_2$, R_1 er hydrogen og R_2 er $H-(HN-CH_2-CH_2-)_m$ hvor $m = 0-6$. B er propylen, $n = 1$, og Y er etoksy eller metoksy.

- En annen foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er en herder som definert av (III) hvor $X=NR_1R_2$, R_1 er hydrogen og R_2 er fenyl, B er propylen, $n = 1$, og Y er etoksy eller metoksy.
- 10

Nok en foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er en herder som definert av (III) hvor $X=NR_1R_2$, R_1 er hydrogen og R_2 er karbamoyl, B er propylen, $n = 1$, og Y er etoksy eller metoksy.

- Nok en foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er en herder som definert av (III) hvor $X = SH$, B er propylen, $n = 1$, og Y er etoksy eller metoksy.
- 15

Nok en foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er en herder som definert av (III) hvor $X = N=C=O$, B er propylen, $n = 1$, og Y er etoksy eller metoksy.

- Nok en foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er en herder som definert av (III) hvor solen helt eller delvis er fremstilt ved kontrollert hydrolyse og kondensasjon av bis (γ -trialkoksylsilylpropyl)amin.
- 20

Nok en foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er en herder som definert av (III) hvor solen helt eller delvis er fremstilt ved kontrollert hydrolyse og kondensasjon av tris-[3-trialkoksylsilylpropyl]isocyanurat.

- Herderen ifølge oppfinnelsen kan, når det er hensiktsmessig, også omfatte minst en UV-absorber, minst en radikalfanger, minst en antioksidant, minst et fargestoff eller et pigment, minst ett fyllstoff og/ eller minst ett hjelpestoff.
- 25

- I henhold til et ytterligere aspekt angår oppfinnelsen også blandinger inneholdende i det minste en av de sol-gel baserte herdere i henhold til de ovenfor nevnte aspekter av oppfinnelsen, og epoksyharpikser og eventuelt tilsetningsstoffer så som antioksidanter, lysabsorberende midler (UV-absorbere), radikalfangere, syreregulatorer, fargestoffer, pigmenter, fyllstoffer og/ eller hjelpestoffer.
- 30

Eksempler

1. 250 g γ -aminopropyltriethoxysilan (γ -APS, Crompton Corporation, USA) settes i
5 en 1000 ml rundkolbe med slangekjøler og magnetrører. Det tilsettes en blanding
av 73.5 g butyldiglykol (BDG) og 28.5 g vann. Blandingen varmes opp i et oljebad
ved 110°C under tilbakeløp i 45 minutter. Slangekjøleren byttes ut med en
destillasjonskolonne og flyktige reaksjonsprodukter fjernes ved oljebadtemperatur
110°C og en vakuumgradient fra ca. 1000 mbar – 20 mbar. Destillasjonen avsluttes
10 etter at trykket i rundkolben har oppnådd 20 mbar eller mindre i 10 minutter. Ca.
175 ml destillat ble fanget opp. Reaksjonsproduktet er en klar, ufarget væske med
Gardner Color < 1 (iht. Gardner Color Scale / ASTM D1544) og viskositet < 400
mPas. Titrering med 4-dodecylbenzensulfonsyre i etanol / vann (96 vol% etanol)
viste at ca. 75% av aminogruppene i den opprinnelige γ -APS er tilgjengelig for
15 protonering med 4-dodecylbenzensulfonsyre.
2. 250 g γ -aminopropyltriethoxysilan (γ -APS, Crompton Corporation, USA) settes i
en 1000 ml rundkolbe med slangekjøler og magnetrører. Det tilsettes en blanding
av 73.5 g butyldiglykol (BDG) og 28.5 g vann og 0.73 g Tinuvin 123 (Ciba
20 Specialty Chemicals, Sveits). Blandingen varmes opp i et oljebad ved 110°C under
tilbakeløp i 45 minutter. Slangekjøleren byttes ut med en destillasjonskolonne og
flyktige reaksjonsprodukter fjernes ved oljebadtemperatur 110°C og en
vakuumgradient fra ca. 1000 mbar – 20 mbar. Destillasjonen avsluttes etter at
trykket i rundkolben har oppnådd 20 mbar eller mindre i 10 minutter. Ca. 172 ml
25 destillat ble fanget opp. Reaksjonsproduktet er en klar, ufarget væske med Gardner
Color = 1 (iht. Gardner Color Scale / ASTM D1544) og viskositet < 400 mPas.
Titrering med 4-dodecylbenzensulfonsyre i etanol / vann (96 vol% etanol) viste at
ca. 75% av aminogruppene i den opprinnelige γ -APS er tilgjengelig for
protonering med 4-dodecylbenzensulfonsyre.
3. 250 g γ -aminopropyltriethoxysilan (γ -APS, Crompton Corporation, USA) settes i
30 en 1000 ml rundkolbe med slangekjøler og magnetrører. Det tilsettes en blanding

av 73.5 g butyldiglykol (BDG) og 28.5 g vann og 0.73 g Tinuvin 123 (Ciba Specialty Chemicals, Sveits). Blandingen varmes opp i et oljebad ved 110°C under tilbaketrekning i 45 minutter. Slangekjøleren byttes ut med en destillasjonskolonne og flyktige reaksjonsprodukter fjernes ved oljebadtemperatur 110°C og en vakuumbgradient fra ca. 1000 mbar – 20 mbar. Destillasjonen avsluttes etter at trykket i rundkolben har oppnådd 20 mbar eller mindre i 10 minutter. Ca. 175 ml destillat ble fanget opp. Til det fortsatt varme reaksjonsproduktet tilsettes det en oppvarmet løsning av 1.0 g Cyasorb UV-1164 (Cytec Inc., USA) i 10 ml sykloheksan (Cytec Inc., USA). Så destilleres det på nytt som beskrevet ovenfor inntil trykket i rundkolben har oppnådd 20 mbar eller mindre i 10 minutter. Reaksjonsproduktet er en klar, gulaktigfarget væske med Gardner Color = 3 (iht. Gardner Color Scale / ASTM D1544) og viskositet < 400 mPas ved 50°C. Ved 10°C er reaksjonsproduktet en voksaktig krystallisert og gulaktig masse.

4. 100 g epoksyharpiks (Bisfenol A basert epoksyharpiks av typen CY 219, Vantico AG, Sveits) ble veid opp i et begerglass på ei vekt med en nøyaktighet på 0.1 g. Deretter ble 50 g herder (sol laget i eksperiment 1) tilsatt og blandingen ble rørt godt om for hånd. Harpiksen var på forhånd forvarmet til 40°C, mens herderen holdt romtemperatur, dvs. ca. 23°C. Deretter ble blandingen satt inn i et varmeskap på 40°C for å lette "lufting" av epoksyblanding, dvs. for å fjerne luftblærer. Etter noen minutter ble så blandingen fylt i ei 60 ml engangssprøyte og deretter over i petriskåler med innvendig diameter på 87 og 137 mm. Disse var på forhånd vokset ett lag med slippvoks fra Vantico av typen QV 5110. Etter fylling ble lokket på skålene satt på. Prøvene ble herdet et døgn (24t) ved romtemperatur. Deretter ble de avformet og etterherdet ca. 17 t ved 70°C. Prøvene ble så pakket inn i papir og lagt i plastposer med lynlås.
5. 100 g epoksyharpiks (Bisfenol A basert epoksyharpiks av typen CY 219, Vantico AG, Sveits) ble veid opp i et begerglass på ei vekt med en nøyaktighet på 0.1 g. Deretter ble 50 g herder (sol laget i eksperiment 2) tilsatt og blandingen ble rørt godt om for hånd. Harpiksen var på forhånd forvarmet til 40°C, mens herderen holdt romtemperatur, dvs. ca. 23°C. Deretter ble blandingen satt inn i et varmeskap på 40°C for å lette "lufting" av epoksyblanding, dvs. for å fjerne luftblærer. Etter noen minutter ble så blandingen fylt i ei 60 ml engangssprøyte og deretter over i petriskåler med innvendig diameter på 87 og 137 mm. Disse var på forhånd vokset

ett lag med slippvoks fra Vantico av typen QV 5110. Etter fylling ble lokket på skålene satt på. Prøvene ble herdet et døgn (24t) ved romtemperatur. Deretter ble de avformet og etterherdet ca. 17 t ved 70°C. Prøvene ble så pakket inn i papir og lagt i plastposer med lynlås.

- 5 6. 100 g epoksyharpiks (Bisfenol A basert epoksyharpiks av typen CY 219, Vantico AG, Sveits) ble veid opp i et begerglass på ei vekt med en nøyaktighet på 0.1 g. Deretter ble 50 g herder tilsatt (sol laget i eksperiment 3) og blandingen ble rørt godt om for hånd. Harpiksen og herderen var på forhånd forvarmet til 60°C i varmeskap. Etterpå ble blandingen fylt i ei 60 ml engangssprøyte og deretter over i petriskåler med innvendig diameter på 87 og 137 mm. Disse var på forhånd vokset
10 ett lag med slippvoks fra Vantico av typen QV 5110. Etter fylling ble lokket på skålene satt på. Prøvene ble herdet et døgn (24t) ved romtemperatur. Deretter ble de avformet og etterherdet ca. 17 t ved 70°C. Prøvene ble så pakket inn i papir og lagt i plastposer med lynlås.
- 15 7. 100 g epoksyharpiks (Reaktivfortynnet Bisfenol A/F basert epoksyharpiks av typen L 0166/S700, Bakelite AG, Tyskland) ble veid opp i et begerglass på ei vekt med en nøyaktighet på 0.1 g. Deretter ble 50 g herder (sol laget i eksperiment 1) tilsatt og blandingen ble rørt godt om for hånd. Harpiksen var på forhånd forvarmet til 40°C, mens herderen holdt romtemperatur, dvs. ca. 23°C. Deretter ble
20 blandingen satt inn i et varmeskap på 40°C for å lette "lufting" av epoksyblanding, dvs. for å fjerne luftblærer. Etter noen minutter ble så blandingen fylt i ei 60 ml engangssprøyte og deretter over i petriskåler med innvendig diameter på 87 og 137 mm. Disse var på forhånd vokset ett lag med
25 slippvoks fra Vantico av typen QV 5110. Etter fylling ble lokket på skålene satt på. Prøvene ble herdet et døgn (24t) ved romtemperatur. Deretter ble de avformet og etterherdet ca. 17 t ved 70°C. Prøvene ble så pakket inn i papir og lagt i plastposer med lynlås.
- 30 8. 100 g epoksyharpiks (Reaktivfortynnet Bisfenol A/F basert epoksyharpiks av typen L 0166/S700, Bakelite AG, Tyskland) ble veid opp i et begerglass på ei vekt med en nøyaktighet på 0.1 g. Deretter ble 50 g herder (VE 3261, Bakelite AG, Tyskland) tilsatt og blandingen ble rørt godt om for hånd. Harpiksen var på forhånd forvarmet til 40°C, mens herderen holdt romtemperatur, dvs. ca. 23°C.

Deretter ble blandingen satt inn i et varmeskap på 40°C for å lette "lufting" av epoksyblandingen, dvs. for å fjerne luftblærer. Etter noen minutter ble så blandingen fylt i ei 60 ml engangssprøyte og deretter over i petriskåler med innvendig diameter på 87 og 137 mm. Disse var på forhånd vokset ett lag med slippvoks fra Vantico av typen QV 5110. Etter fylling ble lokket på skålene satt på. Prøvene ble herdet et døgn (24t) ved romtemperatur. Deretter ble de avformet og etterherdet ca. 17 t ved 70°C. Prøvene ble så pakket inn i papir og lagt i plastposer med lynlås.

9. 100 g epoksyharpiks (Bisfenol A basert epoksyharpiks av typen CY 219, Vantico AG, Sveits) ble veid opp i et begerglass på ei vekt med en nøyaktighet på 0.1 g. Deretter ble 50 g herder (HY 5160, Vantico AG, Sveits) tilsatt og blandingen ble rørt godt om for hånd. Harpiksen var på forhånd forvarmet til 40°C, mens herderen holdt romtemperatur, dvs. ca. 23°C. Deretter ble blandingen satt inn i et varmeskap på 40°C for å lette "lufting" av epoksyblandingen, dvs. for å fjerne luftblærer. Etter noen minutter ble så blandingen fylt i ei 60 ml engangssprøyte og deretter over i petriskåler med innvendig diameter på 87 og 137 mm. Disse var på forhånd vokset ett lag med slippvoks fra Vantico av typen QV 5110. Etter fylling ble lokket på skålene satt på. Prøvene ble herdet et døgn (24t) ved romtemperatur. Deretter ble de avformet og etterherdet ca. 17 t ved 70°C. Prøvene ble så pakket inn i papir og lagt i plastposer med lynlås.
10. 100 g epoksyharpiks (Bisfenol A basert epoksyharpiks av typen CY 219, Vantico AG, Sveits) ble veid opp i et begerglass på ei vekt med en nøyaktighet på 0.1 g. Deretter ble 50 g herder (1:1 v/v blanding av solen fra eksperiment 1 og HY 5160 fra Vantico AG, Sveits) tilsatt og blandingen ble rørt godt om for hånd. Harpiksen var på forhånd forvarmet til 40°C, mens herderen holdt romtemperatur, dvs. ca. 23°C. Deretter ble blandingen satt inn i et varmeskap på 40°C for å lette "lufting" av epoksyblandingen, dvs. for å fjerne luftblærer. Etter noen minutter ble så blandingen fylt i ei 60 ml engangssprøyte og deretter over i petriskåler med innvendig diameter på 87 og 137 mm. Disse var på forhånd vokset ett lag med slippvoks fra Vantico av typen QV 5110. Etter fylling ble lokket på skålene satt på. Prøvene ble herdet et døgn (24t) ved romtemperatur. Deretter ble de avformet og etterherdet ca. 17 t ved 70°C. Prøvene ble så pakket inn i papir og lagt i plastposer med lynlås.

Karakterisering og testing:

Partikkelstørrelsen i solen

- 5 Partikkelstørrelsen i solen ble målt ved hjelp av lyssprednings prinsippet. Et kommersielt instrument, "Zetasizer 3" fra Malvern, UK. brukes til bestemmelse av størrelses fordeling. Størrelsesfordelingen var skarp og den gjennomsnittlige partikkelstørrelsen var 5 nm i solene som ble laget i eksperiment 1 - 3.

10

Slitasjeegenskaper

Slitasjeegenskapene ble testet med hjelp av et Universal Wear Testing Machine fra Eyre/Biceri - apparat som i eksempel 3. Den konstante vekten var på 588 g (3X load). Antall riper som var påført en plate (s. eksperiment 9), laget av en bisfenol A basert epoksyharpiks (CY219) og en vanlig aminbasert herder (HY 5160), begge fra Vantico

- 15 AG. Sveits, var forholdsvis stort.

På en plate (s. eksperiment 4), laget av bisfenol A basert epoksyharpiks (CY219) og en herder basert på en sol laget av hydrolysert γ -aminopropyltrietoksysilan (s. eksperiment 1) er ripene knapt synlige.

20

Ripefastheten bestemt med Erichsen-test

Ripefastheten ble testet ved hjelp av en hardhetspenn av type Erichsen (Erichsen, Tyskland). Metoden baserer på å lage et riss med hardhetspennen. Kraften som appliseres under testen styres av en fjær. Hardhetsverdien, som er relatert til kraften leses på hardhetspennen. Parallelle målinger viste at kraften for å lage riper på platene som ble

25 laget av herder basert på en sol laget av hydrolysert γ -aminopropyltrietoksysilan og kommersiell epoksyharpiks (s. eksperiment 4 - 7) var $\geq 3N$. Derimot viste parallelle målinger at kraften for å lage riper på platene som ble laget av kommersielt aminbasert herder og kommersiell epoksyharpiks (s. eksperiment 8 og 9) var $\leq 0.2N$.

Akselerert aldring

Epoksyplatene som ble laget i eksperiment 4 – 9 ble utsatt for akselerert aldring iht. ISO 4892-3 i 305 timer. Testinstrumentet var en Atlas UVCON weather-o-meter (Atlas Inc., USA) som var utstyrt med UVA-340 fluorescenslamper. Testsyklusen besto av 4 timer
5 UV-bestråling ved tørr oppvarming til 60°C, 30 minutter vannspray ved 10-12°C og 3 timer og 30 minutter kondensasjon ved 40°C.

Fargen av platene før og etter akselerert aldring ble visuelt bestemt ved sammenligning med standardfarger (Gardner Color Scale / ASTM D1544).

I tillegg ble eventuelle endringer i glansen av prøvene vurdert. Glansendringer forårsakes
10 ved kjemisk nedbrytning av platene. Dermed har plater som etter akselerert aldring viser liten eller ingen glansendring bedre forutsetninger for å kunne være motstandsdyktig mot kjemikalier så som syre eller basiske væsker enn plater som viser forholdsmessig stor glansendring. Tabell 1 viser resultatene av platene før og etter akselerert aldring

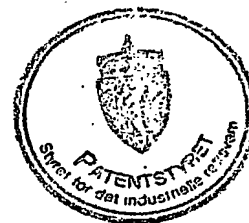
47 72857301

14

Tabell 1: Observerte endringer av epoksyplatene laget i eksperiment 4 - 10 pga. akselerert aldring i 305 timer.

plater fra eksperiment	Farge før akselerert aldring (Gardner)	Farge etter akselerert aldring (Gardner)	Glansendring pga. akselerert aldring
4	< 1	4 - 5	ingen synlig endring
5	< 1	4 - 5	ingen synlig endring
6	< 1	2 - 3	ingen synlig endring
7	1	5	ingen synlig endring, men noe sprekkdannelse
8	< 1	7	nesten fullstendig blakket
9	1	5	noen områder er blakket
10	< 1	4 - 5	ingen synlig endring

5



Patentkrav

1. Herder for herding av epoksyharpikser som gir materialer med stor slitasjebestandighet, lysstabilitet og kjemikaleresistens.
- 5 **karakterisert ved at herderen omfatter sol fremstilt ved kontrollert hydrolyse og kondensasjon av en eller flere forbindelser av type:**



- 10 hvor $n = 1$ eller 2 , $X = SH$, $-N=C=O$, eller NR_1R_2 , R_1 , R_2 er valgt mellom hydrogen, mettet eller umettet C_1 - C_{18} -alkyl, substituert eller ikke substituert aryl, formyl, alifatisk eller aromatisk karbonyl, karbamoyl, sulfonyl, sulfoksy, fosfonyl, sulfinyl, fosfinyl, idet karbonkjedene av nevnte forbindelser evt kan inneholde ett eller flere av elementene
- 15 hydrolyserbare silanenheter eller R_1 , R_2 er valgt blant kondensasjonsprodukter eller addisjonsprodukter av en eller flere typer kjemiske forbindelser så som syrer, alkoholer, fenoler, aminer, aldehyder eller epoksider, B er en lenkegruppe valgt mellom mettet eller umettet C_1 - C_{18} -alkylen, substituert eller ikke substituert arylen idet karbonkjedene av nevnte forbindelser evt. kan inneholde ett eller flere av elementene oksygen, nitrogen,
- 20 svovel, fosfor, silisium og bor. Y er valgt blant hydrolyserbare rester så som alkoksy, karboksyl, halogen.

2. Herder som angitt i patentkrav 1,
karakterisert ved at herderen også inneholder minst en UV-absorber.

25

3. Herder som angitt i et av de foregående patentkrav,
karakterisert ved at herderen også inneholder minst én radikalfanger.

4. Herder som angitt i et av de foregående patentkrav,
30 **karakterisert ved at herderen også inneholder minst én antioksidant.**

5. Herder som angitt i et av de foregående patentkrav,
karakterisert ved at herderen også inneholder minst et fargestoff og/eller et pigment.

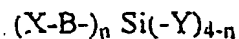
6. Herder som angitt i et av de foregående patentkrav,
karakterisert ved at herderen også inneholder minst et fyllstoff.
- 5 7. Herder som angitt i et av de foregående patentkrav,
karakterisert ved at herderen også inneholder minst et hjelpestoff.
8. Herder som angitt i et av patentkravene 1-7,
karakterisert ved at $X = NR_1 R_2$, R_1 er hydrogen og R_2 er $H-(HN-CH_2-CH_2-)_m$ hvor $m =$
10 0-6. B er propylen. $n = 1$. og Y er etoksy eller metoksy.
9. Herder som angitt i et av patentkravene 1-7,
karakterisert ved at $X = NR_1 R_2$, R_1 er hydrogen og R_2 er fenyl. B er propylen. $n = 1$. og
Y er etoksy eller metoksy.
- 15 10. Herder som angitt i et av patentkravene 1-7,
karakterisert ved at $X = NR_1 R_2$, R_1 er hydrogen og R_2 er karbamoyl. B er propylen. $n =$
1. og Y er etoksy eller metoksy.
- 20 11. Herder som angitt i et av patentkravene 1-7,
karakterisert ved at $X = SH$, B er propylen, $n = 1$, og Y er etoksy eller metoksy.
12. Herder som angitt i et av patentkravene 1-7,
karakterisert ved at $X = -N=C=O$, B er propylen, $n = 1$, og Y er etoksy eller metoksy.
- 25 13. Herder som angitt i et av patentkravene 1-7,
karakterisert ved at solen helt eller delvis er fremstilt ved kontrollert hydrolyse og
kondensasjon av bis (γ -trialkoxysilylpropyl)amin.
- 30 14. Herder som angitt i et av patentkravene 1-7,
karakterisert ved at solen helt eller delvis er fremstilt ved kontrollert hydrolyse og
kondensasjon av tris-[3-(trialkoxysilylpropyl)]isocyanurat.
15. Ferdig herdet epoksymateriale

karakterisert ved at det er fremstilt fra en epoksyharpiks og en herder som angitt i patentkrav 1,

16. Fremgangsmåte ved herding av epoksyharpikser.

5 karakterisert ved :

i) at ved kontrollert hydrolyse og kondensasjon av en silanforbindelse med formel :



10 hvor $n = 1$ eller 2 . $X = SH$, $-N=C=O$, eller NR_1R_2 , R_1 , R_2 er valgt mellom hydrogen, mettet eller umettet C_1-C_{18} -alkyl, substituert eller ikke substituert aryl, formyl, alifatisk eller aromatisk karbonyl, karbamoyl, sulfonyl, sulfoksyl, fosfonyl, sulfinyl, fosfinyl, idet karbonkjedene av nevnte forbindelser evt kan inneholde ett eller flere av elementene

15 flere hydrolyserbare silanenheter eller R_1 , R_2 er valgt blant kondensasjonsprodukter eller addisjonsprodukter av en eller flere typer kjemiske forbindelser så som syrer, alkoholer, fenoler, aminer, aldehyder eller epoksider, hvilken silanforbindelse eventuelt kan være modifisert, fremstilles det en lagringsstabil sol,

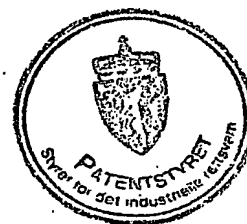
ii) at solen, etter eventuell lagring, blandes med en epoksyharpiks slik at sistnevnte

20 herder.

17. Fremgangsmåte som angitt i patentkrav 16,

karakterisert ved at uønskede reaksjonsprodukter etter trinn i), så som alkoholer og vann, fjernes fra solen forut for trinn ii).

25

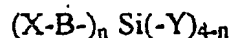


47 72857301

Sammendrag

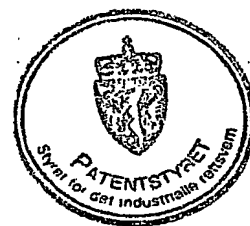
Herder for herding av epoksyharpikser som gir materialer med stor slitasjebestandighet, lysstabilitet og kjemikalieresistens. Herderen omfatter sol fremstilt ved kontrollert

- 5 hydrolyse og kondensasjon av en eller flere forbindelser av type:



hvor $n = 1$ eller 2 , $X = SH$, $-N=C=O$, eller NR_1R_2 . R_1 , R_2 er valgt mellom hydrogen, mettet eller umettet C_1-C_{18} -alkyl, substituert eller ikke substituert aryl, formyl, alifatisk eller aromatisk karbonyl, karbamoyl, sulfonyl, sulfoksy, fosfonyl, sulfiny, fosfinyl, idet

- 10 karbonkjedene av nevnte forbindelser evt kan inneholde ett eller flere av elementene oksygen, nitrogen, svovel, fosfor, silisium og bor, og/eller evt. inneholdende en eller flere hydrolyserbare silanenheter eller R_1 , R_2 er valgt blant kondensasjonsprodukter eller addisjonsprodukter av en eller flere typer kjemiske forbindelser så som syrer, alkoholer, fenoler, aminer, aldehyder eller epoksider. B er en lenkegruppe valgt mellom mettet eller
- 15 umettet C_1-C_{18} -alkylen, substituert eller ikke substituert arylen idet karbonkjedene av nevnte forbindelser evt. kan inneholde ett eller flere av elementene oksygen, nitrogen, svovel, fosfor, silisium og bor. Y er valgt blant hydrolyserbare rester så som alkoksy, karboksyl, halogen.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.